

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

**В.М. Галимова, И.В. Суровцев, В.В. Манк, В.И. Максин,
В.А. Копилевич**

Национальный университет биоресурсов и природопользования
Украины, г. Киев

Поступила 24.04.2012 г.

Разработана методика определения мышьяка в питьевых и природных водах ($\geq 0,5$ мкг/дм³) на основе усовершенствованного метода инверсионной хронопотенциометрии с использованием анализатора М-ХА1000-5. Обсуждена целесообразность применения этого метода для мониторинга состояния окружающей среды.

Ключевые слова: мышьяк, природные и питьевые воды, экологический мониторинг, электрохимический метод.

Введение. Среди многочисленных загрязняющих компонентов воды одним из самых опасных является мышьяк, его ПДК в питьевой воде составляет 1 – 50 мкг/дм³ [1, 2]. Повышенные концентрации мышьяка обнаруживают в некоторых подземных водах, где он является природным компонентом горных пород. Соединения мышьяка входят в состав пестицидов, содержатся в сточных водах предприятий цветной металлургии, производств фармацевтической промышленности и веществ особой чистоты.

В природных водах мышьяк находится преимущественно в форме арсената и арсенита [3]. Соединения As (V) стабильны в окислительных условиях, а в слабовосстановительных средах преобладает As (III). При значениях рН, которые характерны для природных вод, окисление арсенита в арсенат происходит медленно. В водоемах, подвергающихся значительной антропогенной нагрузке, концентрация мышьяка колеблется в диапазоне 1 – 50 мкг/дм³, а в пресных незагрязненных водоемах его содержание в основном не превышает 1 мкг/дм³. Для вод открытого океана характерно содержание мышьяка в количестве 2 – 3 мкг/дм³ [4]. Токсичность мышьяка зависит от формы его существования: неорганичес-

кие соединения более токсичны, чем органические [5], а As (III) более токсичен, чем As (V) [6].

Известно, что мышьяк является антиметаболитом фосфора, селена и йода. Он способен накапливаться в щитовидной железе, вызывая эндемический зоб. Попадая в организм человека, арсенаты конкурируют с аналогичными по строению фосфатами, что отрицательно влияет на реакцию образования аденозинтрифосфата и вызывает разрушение клеток организма [6]. Некоторые авторы относят As (V) к генотоксическим веществам, которые непосредственно влияют на ДНК-молекулу, а при содержании мышьяка в воде 4 мкг/дм³ наблюдается стимулирующее его влияние на рост онкологической опухоли [7]. Смертельная доза мышьяка для человека составляет 0,1 – 0,3 г [8].

Следует также отметить, что действующие нормативные документы регламентируют только общее содержание мышьяка, в то время как токсичность элемента зависит от формы его нахождения в воде [9, 10]. Поэтому необходим контроль содержания мышьяка в питьевой воде на уровне 0,5 мкг/дм³, который декларируется документами Всемирной организации здравоохранения и отечественными нормативами [1, 2, 11].

Для определения следов мышьяка в водах и биологических объектах применяются многие методы, наиболее чувствительные из них представлены в табл. 1.

Таблица 1. Методы определения мышьяка в растворах

Метод	Предел обнаружения, мкг/дм ³	Лит. источник
Спектрофотометрия	4 – 30	[12]
Ионная хроматография в сочетании с индуктивно-связанной плазмой	0,3 – 0,4	[13 – 15]
Атомная абсорбция с ловушкой AsH ₃	0,05	
Атомная абсорбция с предварительной твердофазной экстракцией	0,05	
Индуктивно-связанная плазма с генерированием гидридов мышьяка	0,02	
Газофазная хемилюминесценция	0,05	
Инверсионная вольтамперометрия	1,0	[16]
Инверсионная хронопотенциометрия	0,5	

Основным ограничением широкого применения спектральных и комбинированных методов для экологического мониторинга является высокая стоимость самого оборудования и его обслуживания [6].

Более приоритетным является применение электрохимических методов, особенно инверсионной хронопотенциометрии (ИХП) с калиброванным сопротивлением в цепи окисления. Теоретические основы этого варианта ИХП рассмотрены в [17]. Данный метод за счет наличия сопротивления в окислительной цепи имеет высокую защищенность от помех, практически не чувствителен к емкостным токам. Это позволяет использовать различные модификации индикаторных электродов из благородных металлов, например твердотельных золотых [16].

На основе метода ИХП разработан анализатор М-ХА1000-5, который был испытан в лабораториях санитарно-эпидемиологического контроля, системы водоканала, ветеринарной службы и др. [16, 18]. Однако его применение для определения низких концентраций токсикантов оказалось ограниченным вследствие недостаточной чувствительности (10 мг/дм^3) и отсутствием возможности использования положительной области потенциалов, что необходимо при определении As (III).

Для усовершенствования метода ИХП было изучено влияние состава и концентрации фоновых электролитов, типа индикаторных электродов, параметров и циклов инверсии на электрохимическое поведение As (III) при измерении его следовых количеств. Модернизирован прибор измерения концентраций тяжелых металлов с применением импульсных методов хронопотенциометрии и гистограммной цифровой фильтрации хронопотенциометрических данных [19, 20]. Расширен диапазон потенциалов инверсии в положительную область (от 0 до $+0,35 \text{ мВ}$), в котором происходит инверсия As (III) с применением золотого твердотельного электрода. Продолжительность измерения содержания элемента зависит от его концентрации в растворе пробы и составляет не более 30 мин. Другие важные особенности метода описаны в [21].

Методика эксперимента. Исследования выполняли согласно разработанной методике [22]. Лабораторную посуду очищали хромовой смесью и азотной кислотой, промывали дистиллированной водой, а затем бидистиллятом и высушивали. Отбор и хранение проб воды выполняли согласно ДСТУ ISO 5667-3-2001, ДСТУ ISO 5667-19:2007. При этом их помещали в полиэтиленовые или стеклянные бутылки емкостью $0,1 - 0,5 \text{ дм}^3$ и консервировали соляной кислотой ($0,5 \text{ см}^3$ конц. HCl на $0,1 \text{ дм}^3$ пробы), хранили при 4°C не более одного месяца.

Пробу воды ($0,1 \text{ дм}^3$) переносили в коническую колбу объемом 250 см^3 , добавляли $1 - 3 \text{ см}^3$ конц. HNO_3 , $1 - 3 \text{ см}^3$ $33\% \text{ H}_2\text{O}_2$ и оставляли на один час. Колбу с раствором закрепляли в штативе и помещали над во-

дяной баней так, чтобы между водой и колбой было расстояние 2 – 3 см. Раствор нагревали при постепенном повышении температуры до 70°C и выпаривали до 2 см³. После охлаждения к содержимому колбы прибавляли 5 см³ бидистиллята и снова выпаривали над водяной баней до состояния влажных солей. Затем колбу снимали и охлаждали, остаток растворяли в 2М HCl и количественно переносили в мерную колбу на 25 см³.

Для приготовления других растворов использовали бидистиллят. Градуировочные растворы с концентрацией As (III) 10,0; 1,0 и 0,1 мкг/см³ готовили разбавлением его стандартного раствора (ГСО 022.49-96, МСО 0031:1998) при концентрации 100 мкг/см³. Фоновый раствор готовили непосредственно перед применением. К 9 см³ 2М HCl добавляли 1 см³ 0,1 М ЭДТА и 0,01 см³ раствора соли меди с концентрацией 100 мкг/см³. К 9 см³ раствора минерализата пробы добавляли 1 см³ 0,1М ЭДТА и 0,01 см³ раствора ионов меди.

При проведении измерений концентрации As (III) в пробах воды на анализаторе М-ХА1000-5 использовали электрохимическую ячейку, которая состояла из штатива, золотого измерительного электрода и хлор-серебряного электрода сравнения, магнитной мешалки, электролизера (химический стакан вместимостью 10 – 25 см³) и перемешивающего элемента.

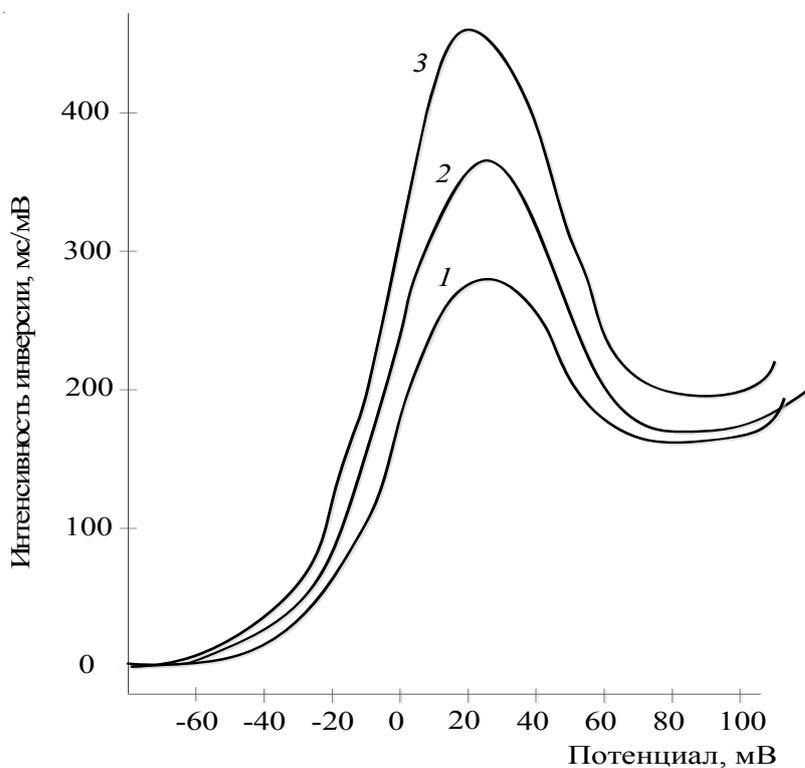
Концентрацию As (III) в воде находили методом стандартных добавок. Предварительно, перед проведением электролиза, в фоновый раствор и раствор пробы (минерализат) вносили 10 мкг Cu (II), используя стандартный раствор МСО 0523:2003. Определяли интенсивность инверсии фона, пробы воды и той же пробы с добавкой заданного количества мышьяка. По этим данным с помощью разработанной компьютерной программы рассчитывали концентрацию As (III) в пробе.

Определение As (V) в воде не проводили.

Результаты и их обсуждение. Изучено влияние материала электродов, состава фоновых электролитов, потенциалов концентрирования и регенерации на электрохимическое поведение As (III) при его измерении. Применена гистограммная цифровая фильтрация исходных хронопотенциометрических данных; модернизировано устройство измерения концентрации токсикантов путем использования импульсных методов хронопотенциометрии; выбраны электрохимические параметры электролиза для определения анионов As (III), которые находятся в положительном диапазоне потенциалов (от 0 до + 0,35 В).

Изучено также влияние добавок ряда элементов на анодный ток мышьяка. Установлено, что при совместном разряде мышьяка с ионами Cu (II) повышается чувствительность определения мышьяка в 10 раз, и

это является достаточным для надежного определения As (III) в природных водах. На рисунке показан пример измерений аналитического сигнала мышьяка при концентрации Cu (II) в пробе 0,01 мг/дм³.



Типичные хронопотенциограммы мышьяка: 1 – фоновый электролит; 2 – проба с мышьяком; 3 – проба с добавкой мышьяка в количестве 0,01 мг/дм³.

Разработанная методика апробирована при определении добавок мышьяка в водах различных категорий (табл. 2).

Таблица 2. Результаты измерений внесенных добавок мышьяка в водах ($P=0,95$; $n=4$)

Вода	As		
	Введено As (III)	Найдено As (III)	Погрешность
	мкг/дм ³		
Дистиллированная	5,0	4,91 ± 0,98	– 0,09
Водопроводная	1,0	1,13 ± 0,23	0,13
Бюветная	0,9	0,88 ± 0,18	0,02

Выводы. Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной точности и воспроизводимости результатов определения мышьяка в предложенных условиях. Нижний предел определения мышьяка по разработанной методике составляет $\geq 0,5$ мкг/дм³.

Резюме. Розроблено методику визначення миш'яку у питних та природних водах ($\geq 0,5$ мкг/дм³) на основі удосконаленого методу інверсійної хронопотенціометрії на аналізаторі М-ХА1000-5. Розглянуто доцільність застосування цього методу для моніторингу стану забруднення навколишнього середовища.

V.M. Galimova, I.V. Surovchev, V.V. Mank, V.I. Maksin, V.A. Kopilevich

DETERMINATION OF ARSENIC IN THE WATER USING METHOD OF INVERSION CHRONOPOTENTIOMETRY

Summary

The method of analysis for determination of arsenic in drinking and natural water ($\geq 0,5$ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) based on method inversion chronopotentiometry using analyzer M-XA1000-5 was developed. Discussed the feasibility of using this method to monitoring the state of the environment.

Список использованной литературы

- [1] *ДСТУ 4808:2007.* Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
- [2] *Рекомендації ВОЗ для питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality).* Vol. 1. Recommendations. – Geneva: World Health Organization, 1993. – 188 p.
- [3] *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
- [4] *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавкая Н.М.* Вода. Индикаторные системы / Под ред. Ю.М. Арского. – М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 265 с.
- [5] *Caroli S.* // *Microchim. J.* – 1995. – **51**. – P. 64 – 72.
- [6] *Линник С.Л., Запорожець О.А.* // *Методы и объекты хим. анализа.* – 2008. – №1. – С. 22 – 49.
- [7] *Вредные вещества в промышленности // Справочник для химиков, инженеров и врачей / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной:* В 3-х т. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. – С. 214 – 224.
- [8] *Tataki S., Frankenberger W.T.* // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology / Ed. by G.W. Ware.* – New York: Springer, 1992. – P. 79 – 110.

- [9] *Вредные химические вещества. Неорганические соединения V – VIII групп* // Справочник / Под ред. В.А. Филова, А.Л. Бандман, А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1989. – С. 82 – 102.
- [10] *Вредные вещества в промышленности* // Справочник для химиков, инженеров и врачей / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной: В 3-х т. – Л.: Химия, 1977. – Т.3 –С. 224 – 227.
- [11] *ДСанПИН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною.* – Наказ МОЗ України від 12.05.2010 № 400.
- [12] *Зуй О. В.* // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 2. – С. 160 – 170.
- [13] *Hung D.O., Nekrassova O., Compton R.G.* //Talanta. – 2004. – **64**. – P. 269 – 277.
- [14] *Eaton A., Wang H.C, Northington J.* Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water. – Denver: AWWA Res. Found. 1998. – 148 p.
- [15] *Chemiluminescence* / Eds. A.M. Garcia - Campana, W.R.G. Baeyens. – New-York; Basel: Marcel Dekker, 2001. – 621 p.
- [16] *Карнаухов О.І., Галімова В.М.* // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. – 1999. – Вип. 13. – С. 61–72.
- [17] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р.* // Там же. – 2000. – Вип. 32. – С. 204–209.
- [18] *Карнаухов О.І., Повхан М.Ф., Галімова В.М.* // Там же. – 1997. – Вип. 2. – С. 212 – 219.
- [19] *Пат. 56623 Україна, МПК G01N 27/48 / І. В. Суровцев, І.А. Мартинів, В.М. Галімова, О.В. Бабак.* – Опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.
- [20] *Пат. 55158 Україна, МПК G01N 27/48 / І. В. Суровцев, В.М. Галімова, О.В. Бабак.* – Опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23.
- [21] *Суровцев И.В., Галімова В.М., Манк В.В., Копилевич В.А.* // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, № 6. – С. 677–687.
- [22] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Гончар С.О.* // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2005. – № 6. – С. 33–39.